

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006674

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/36

H01M 10/38

(21)Application number : 11-179387

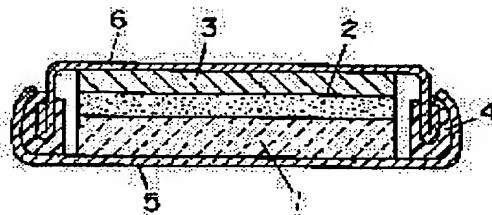
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.06.1999

(72)Inventor : FUJINO MAKOTO  
TAKADA KAZUNORI  
KONDO SHIGEO**(54) ELECTRON-LITHIUM ION MIXED CONDUCTOR AND SYNTHESIS THEREOF AND ALL SOLID LITHIUM SECONDARY BATTERY****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide excellent battery characteristics by synthesizing a mixture mainly composed of a plurality of sulphides containing a transition metal sulphide, a lithium sulphide and at least one kind of sulphide selected from a group of a silicon sulphide, boron sulphide, phosphorus sulfide, germanium sulfide or aluminum sulfate.

**SOLUTION:** This electron-lithium ion mixed conductor is obtained by synthesizing a mixture mainly composed of a plurality of sulphides containing a transition metal sulphide containing at least one kind selected from a group of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb or Mo, a lithium sulphide and at least one kind of sulphide selected from a group of a silicon sulphide, boron sulphide, phosphorus sulfide, germanium sulfide or aluminum sulfate. The mixture mainly composed of a plurality of sulphides containing the transition metal sulphide and the lithium sulphide is made amorphous and synthesized at a cooling rate of 10 k/s or more. The electron-lithium ion mixed conductor is used for at least either a positive electrode 1 or negative electrode 3.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The electron and lithium ion mixed conductor characterized by for an empirical formula compounding the mixture which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of the transition-metals sulfide expressed with MeS<sub>x</sub> (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements), a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, and obtaining it.

[Claim 2] The electron and lithium ion mixed conductor according to claim 1 characterized by an electron and a lithium ion mixed conductor being amorphous.

[Claim 3] The electron and lithium ion mixed conductor according to claim 1 characterized by including at least one chosen from the group which the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with MeS<sub>x</sub> becomes from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zr, Nb, or Mo.

[Claim 4] The electron and lithium ion mixed conductor according to claim 1 characterized by surely including sulfuration silicon.

[Claim 5] The synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor characterized by for two or more sulfides containing the transition-metals sulfide and sulfuration lithium by which an empirical formula is expressed with MeS<sub>x</sub> (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) making amorphous mixture which is a subject, and compounding it with 10 or more K/s of cooling rates.

[Claim 6] The synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor according to claim 5 characterized by the mixture which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium containing sulfuration silicon.

[Claim 7] The synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor characterized by making it amorphous after adding the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with MeS<sub>x</sub> (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) to the solid electrolyte melt which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate.

[Claim 8] The synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor according to claim 7 characterized by including at least one chosen from the group which the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with MeS<sub>x</sub> becomes from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zr, Nb, or Mo.

[Claim 9] The synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor according to claim 7 characterized by the mixture which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium containing sulfuration silicon.

[Claim 10] All the solid-state lithium secondary batteries that are all solid-state lithium secondary batteries of composition of having pinched the solid electrolyte layer between the positive-electrode layer and the negative-electrode layer, and are characterized by using an electron and a lithium ion mixed conductor given in either of the claims 1-4 at one [ at least ]

electrode layer.

[Claim 11] All the solid-state lithium secondary batteries that are all solid-state lithium secondary batteries of composition of having pinched the solid electrolyte layer between the positive-electrode layer and the negative-electrode layer, and are characterized by compounding one [ at least ] electrode by the synthesis method given in nine from a claim 7.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electron and lithium ion mixed conductor which made the subject two or more sulfides containing a transition-metals sulfide and a sulfuration lithium, and its synthesis method. Moreover, it is related with the variational method of the transition-metals sulfide in the inside of the solid electrolyte which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium. Furthermore, it is related with all the solid-state lithium secondary batteries that used these electrons and the lithium ion mixed conductor, or the transition-metals sulfide variational method.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] In recent years, the need of the Personal Digital Assistant represented by a cellular phone and the mobile computer shows the rise quickly, and has become one of the fields to which growth will be expected most from now on. As a request from the Personal Digital Assistant commercial scene, small and lightweight-izing of a terminal, and prolonged use are called for strongly. In order to satisfy this request, highly-efficient-izing of the rechargeable battery which is the source of an electric power supply of a Personal Digital Assistant is indispensable, and research and development of a rechargeable battery are done in every direction.

**[0003]** Also in it, research and development are especially furthered actively from the formation of high-energy density being possible for a lithium secondary battery.

**[0004]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The lithium secondary battery usually uses the inflammable organic solvent as the electrolytic solution. Therefore, with the formation of high-energy density of a lithium secondary battery, inside the cell, a result with which a combustible and the chemical of high-energy density coexist is brought, and importance is attached to especially the safety of a lithium secondary battery.

**[0005]** Development of all the solid-state lithium secondary batteries that replaced the inflammable organic solvent with the noncombustible lithium ion conductivity solid electrolyte as one of the approaches which raise the safety of a lithium secondary battery is raised.

**[0006]** A solid electrolyte is allotted and all solid-state lithium secondary batteries are constituted so that a positive-electrode layer, a negative-electrode layer, and they may be separated. An electrode mixes the electronic electric conduction agent for usually forming the solid electrolyte and electronic-conduction way for forming an ionic conduction way in addition to an electrode active material, and is constituted.

**[0007]** Although it must exist simultaneous [ three an electrode active material, an electronic-conduction way, and ionic conduction ways ] in order for electrochemical reaction to arise within a cell, since all the material that has these functions is solid-states, in all solid state batteries, it is difficult for a reaction interface in which an electronic-conduction way, an ionic conduction way, and these tracts exist simultaneously with an electrode active material to form uniformly throughout an electrode. For this reason, in all solid state batteries, since electrode reaction was not able to advance easily or it was easy to produce the field where electrode reaction is not

performed, the active material utilization factor was low, internal impedance tended to become high and highly-efficient-izing of all solid state batteries was difficult for it.

[0008] In this invention, these technical problems are solved and it aims at offering all the solid-state lithium secondary batteries that have the outstanding cell property.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This inventions are the electron and a lithium ion mixed conductor with which an empirical formula compounds the mixture which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of the transition-metals sulfide expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements), a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, and is obtained.

[0010] Furthermore, this invention uses this electron and lithium ion mixed conductor for one [ at least ] electrode, and constitutes all solid-state lithium secondary batteries.

[0011] Moreover, with the cooling rate of 10 or more K/s, this invention makes amorphous mixture two or more sulfides of whose which contain the transition-metals sulfide and sulfuration lithium by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) as a synthesis method of these electrons and a lithium ion mixed conductor are subjects, and compounds it.

[0012] Moreover, after this invention adds the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) to the solid electrolyte melt which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, it is made to make it amorphous, and distributes and compounds a transition-metals sulfide.

[0013] Furthermore, this invention constitutes all solid-state lithium secondary batteries using the electrode which compounded by this transition-metals sulfide variational method to either [ at least ] the positive electrode or the negative electrode, and was produced to it.

[0014] The lithium secondary battery which has the outstanding cell property can consist of raw materials which made the subject two or more sulfides containing a transition-metals sulfide and a sulfuration lithium from these things by being able to obtain an electron and a lithium ion mixed conductor, and using this mixed conductor for one [ at least ] electrode of all solid-state lithium cells.

[0015]

[Embodiments of the Invention] This inventions are the electron and lithium ion mixed conductor with which the empirical formula compounded the mixture which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of the transition-metals sulfide expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements), a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, and was obtained.

[0016] Furthermore, an electron and a lithium ion mixed conductor are amorphous.

[0017] Furthermore, the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  contains at least one chosen from the group which consists of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zr, Nb, or Mo.

[0018] Furthermore, sulfuration silicon is surely included.

[0019] Moreover, this invention is the synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor with which two or more sulfides containing the transition-metals sulfide and sulfuration lithium by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) make amorphous mixture which is a subject, and compound it with 10 or more K/s of cooling rates.

[0020] Furthermore, the mixture which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium contains sulfuration silicon.

[0021] Moreover, this invention is the synthesis method of the electron and lithium ion mixed conductor made amorphous, after adding the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) to the solid electrolyte melt which made the subject two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which consists of a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate.

[0022] Furthermore, the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  contains at least one chosen from the group which consists of Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zr, Nb, or Mo.

[0023] Furthermore, the mixture which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium contains sulfuration silicon.

[0024] Moreover, this inventions are all the solid-state lithium secondary batteries of composition of having pinched the solid electrolyte layer between the positive-electrode layer and the negative-electrode layer, and are all solid-state lithium secondary batteries that use the electron and lithium ion mixed conductor of one of the above for one [ at least ] electrode layer.

[0025] Moreover, this inventions are all solid-state lithium secondary batteries that are all solid-state lithium secondary batteries of composition of having pinched the solid electrolyte layer, and compound one [ at least ] electrode by the synthesis method of one of the above between a positive-electrode layer and a negative-electrode layer.

[0026] this invention originates in having found out that an electron and a lithium ion mixed conductor were obtained by mixing and heating a transition-metals sulfide to two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, and compounding it to them.

[0027] It is known that a solid electrolyte will be compounded with two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from a sulfuration lithium and sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate. As a concrete example, the solid electrolyte which made a sulfuration lithium and sulfuration silicon the subject is explained. This solid electrolyte mixes sulfuration silicon with a sulfuration lithium to a certain stoichiometry, and it is compounded by heating and fusing mixture under an inert atmosphere. Especially, the solid electrolyte which has high lithium conductivity is compounded by performing and making super-quenching amorphous from a melting state. A glass skeleton is formed with a sulfur atom and a silicon atom, and the solid electrolyte made amorphous is carrying out structure which  $-\text{S}-\text{Li}$  combination which makes this glass skeleton discover lithium ion conductivity gave. Formation of such a glass skeleton can be formed when sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, an aluminum sulfate, etc. are used other than sulfuration silicon. The ionic conductivity of this kind of solid electrolyte has the bonding strength of this lithium ion conduction structure  $-\text{S}-\text{Li}$ , and correlation, and can reduce this bonding strength by performing amorphous-ization. Consequently, the high ion conductivity of 10 to 4 or more  $\text{S}/\text{cm}$  is obtained in the state of bulk in the state of 10 to 3 or more  $\text{S}/\text{cm}$ , and fine particles. The electronic-conduction nature of this solid electrolyte is low, and is 10 to 8 or less  $\text{S}/\text{cm}$ .

[0028] In this invention, the transition-metals sulfide by which an empirical formula is expressed with  $\text{MeS}_x$  (metallic element to which Me makes a subject one kind or two or more sorts of transition-metals elements) to such solid electrolyte raw material was mixed, and it found out that the mixed conductor which has electronic-conduction nature was obtained in addition to lithium ion conductivity heating, melting, and by compounding.

[0029] As for artificers, in addition to lithium ion conductivity, this compound has imagined it as what electronic-conduction nature has discovered by incorporating the transition-metals sulfide which has electronic-conduction nature into this structure, or distributing, without this phenomenon spoiling the lithium ion conduction structure which the solid electrolyte had originally.

[0030] This electron and lithium ion mixed conductor mix two or more sulfides and transition-

metals sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen as a sulfuration lithium row from sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate, and after it heats it and it fuses, it can compound them by super-quenching the melt. At this time, especially the thing of a mixed conductor made amorphous from the high ionic conductivity of about  $10^{-4}$  to  $10^{-3}$  S/cm being obtained is desirable.

[0031] It considers as the method of super-quenching a melt, and methods, such as water cooling (a cooling rate  $10^1 - 10^2$  K/s), liquid nitrogen quenching ( $10^3 - 10^4$  K/s), congruence roller quenching ( $10^6 - 10^8$  K/s), and Sprat quenching ( $10^8 - 10^{10}$  K/s), are mentioned.

[0032] Although amorphous-ization will become difficult if a sulfuration lithium ratio is generally high, when a mixed conductor contains sulfuration silicon, amorphous-ization becomes easy from a bird clapper that it is easy to form a low thing and a glass skeletal structure, and the vapor pressure can raise a sulfuration lithium ratio. Consequently, especially since the mixed conductor which has the high ionic conductivity of  $10^{-3}$  or more S/cm since a lithium ion conduction structure-S-Li ratio can be raised is compoundable, it is desirable.

[0033] As a transition-metals sulfide which gives such electronic-conduction nature,  $TiS_x$  of  $TiS$ ,  $Ti_2S_3$ ,  $TiS_2$  and  $TiS_3$ ,  $Ti_4S_5$ ,  $Ti_3S_4$ , and  $Ti_3S_5$  grade,  $VS_x$  of  $V_2S_2$ ,  $V_2S_3$ ,  $VS_3$  and  $VS_4$ , and  $VS_5$  grade,  $CrS$ ,  $Cr_7S_8$ ,  $Cr_5S_6$ ,  $Cr_3S_4$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $CrS_x$  of  $Cr_5S_8$  grade,  $FeS_x$  of  $MnS_x$  of  $MnS$  and  $MnS_2$  grade,  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_4$ , and  $FeS_2$  grade,  $CoS_x$  of  $Co_4S_3$ ,  $Co_9S_8$ ,  $CoS$ ,  $Co_3S_4$ , and  $CoS_2$  grade,  $NiS_x(es)$ , such as nickel $_2S$ , nickel $_3S_2$ , nickel $_6S_5$ , nickel $_7S_6$ ,  $NiS$ , nickel $_3S_4$ , and  $NiS_2$ ,  $MoS_x$  of  $NbS_x(es)$ , such as  $ZrS_x$  of  $Zr_2S$ ,  $ZrS$ ,  $Zr_{1.5}$  and  $ZrS_2$ , and  $ZrS_3$  grade,  $Nb_2S$ ,  $NbS$ ,  $Nb_2S_3$ , and  $Nb_3S_4$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_5$ , and  $MoS_3$  grade etc. is mentioned.

[0034] Moreover, the same effect is acquired when other transition-metals sulfides, such as actinoids sulfides, such as lanthanoids sulfides, such as  $ScS_x$ ,  $YS_x$ ,  $HfS_x$ ,  $TaS_x$ ,  $WS_x$ ,  $TcS_x$ ,  $ReS_x$ ,  $RuS_x$ ,  $RhS_x$ ,  $PdS_x$ ,  $OsS_x$ ,  $IrS_x$ ,  $PtS_x$  or  $LaS_x$ , and  $CeS_x$ ,  $AcS_x$ , and  $ThS_x$ , are used.

[0035] Moreover, a transition-metals sulfide can be distributed in a solid electrolyte by adding a transition-metals sulfide to what made two or more sulfides which contain at least a kind of sulfide chosen from the group which becomes a sulfuration lithium row from sulfuration silicon, sulfuration boron, a phosphorus sulfide, a germanium sulfide, or an aluminum sulfate the shape of heating and a melt, and super-quenching this melt to it. This dispersing element has the property of both a solid electrolyte and a transition-metals sulfide. That is, it has lithium ion conductivity and electronic-conduction nature, and it is possible to act as an electron and a lithium ion mixed conductor.

[0036] As a transition-metals sulfide which gives such electronic-conduction nature,  $TiS_x$  of  $TiS$ ,  $Ti_2S_3$ ,  $TiS_2$  and  $TiS_3$ ,  $Ti_4S_5$ ,  $Ti_3S_4$ , and  $Ti_3S_5$  grade,  $VS_x$  of  $V_2S_2$ ,  $V_2S_3$ ,  $VS_3$  and  $VS_4$ , and  $VS_5$  grade,  $CrS$ ,  $Cr_7S_8$ ,  $Cr_5S_6$ ,  $Cr_3S_4$ ,  $Cr_2S_3$ ,  $CrS_x$  of  $Cr_5S_8$  grade,  $FeS_x$  of  $MnS_x$  of  $MnS$  and  $MnS_2$  grade,  $FeS$ ,  $Fe_2S_3$ ,  $Fe_3S_4$ , and  $FeS_2$  grade,  $CoS_x$  of  $Co_4S_3$ ,  $Co_9S_8$ ,  $CoS$ ,  $Co_3S_4$ , and  $CoS_2$  grade,  $NiS_x(es)$ , such as nickel $_2S$ , nickel $_3S_2$ , nickel $_6S_5$ , nickel $_7S_6$ ,  $NiS$ , nickel $_3S_4$ , and  $NiS_2$ ,  $MoS_x$  of  $NbS_x(es)$ , such as  $ZrS_x$  of  $Zr_2S$ ,  $ZrS$ ,  $Zr_{1.5}$  and  $ZrS_2$ , and  $ZrS_3$  grade,  $Nb_2S$ ,  $NbS$ ,  $Nb_2S_3$ , and  $Nb_3S_4$ ,  $Mo_2S_3$ ,  $MoS_2$ ,  $Mo_2S_5$ , and  $MoS_3$  grade etc. is mentioned.

[0037] Moreover, the same effect is acquired when other transition-metals sulfides, such as actinoids sulfides, such as lanthanoids sulfides, such as  $ScS_x$ ,  $YS_x$ ,  $HfS_x$ ,  $TaS_x$ ,  $WS_x$ ,  $TcS_x$ ,  $ReS_x$ ,  $RuS_x$ ,  $RhS_x$ ,  $PdS_x$ ,  $OsS_x$ ,  $IrS_x$ ,  $PtS_x$  or  $LaS_x$ , and  $CeS_x$ ,  $AcS_x$ , and  $ThS_x$ , are used.

[0038] Since amorphous-ization becomes easy from a bird clapper that it is easy to form that the vapor pressure of sulfuration silicon is low, and a glass skeletal structure when sulfuration silicon is included as two or more sulfides at this time, the mixed ratio of a sulfuration lithium or a transition-metals sulfide can be raised. Consequently, since the ionic conductivity or the degree of electronic conduction of a dispersing element made amorphous can be raised, it is especially desirable.

[0039] When this variational method is used, a dispersing element can constitute the electrode which made the dispersed transition-metals sulfide the active material from the physical properties of a transition-metals sulfide being shown.

[0040] general — the electrode of all solid state batteries — particle-like a solid electrolyte and an active material — mixture — pressing is carried out and it produces Since a solid electrolyte and an electrode active material serve as a point contact of particles at this time, internal



impedance will become high. On the other hand, in the electrode using the above-mentioned variational method, since field contact is formed between an electrode active material and a solid electrolyte, all the small solid state batteries of internal impedance are producible.

[0041] Moreover, to the electrode of all solid state batteries, the electronic electric conduction agent for forming the solid electrolyte and electronic-conduction way for forming an ionic conduction way in addition to an electrode active material is mixed, and it is constituted. However, although it must exist simultaneous [ three an electrode active material, an electronic-conduction way, and ionic conduction ways ] in order for electrochemical reaction to arise, in all solid state batteries, all the material that has these functions is solid-states, therefore especially the thing for which such a reaction interface is formed is difficult. on the other hand, since formation of the electrochemical reaction interface within an electrode is markedly alike in order that this mixed conductor may form simultaneously both an electronic-conduction way and an ionic conduction way and it will become easy when the above-mentioned mixed conductor is used for one [ at least ] electrode of all solid state batteries, an active material utilization factor is high and can constitute all the solid-state lithium secondary batteries that have the low of internal impedance, and the outstanding cell property

[0042]

[Example] (Example 1) In this example, it compounded using  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor, and investigated about the electrical conductivity. The synthesis method of an electron and a lithium ion mixed conductor is shown below.

[0043]  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 50:35:15, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. It compounded by super-quenching a melt by the congruence roller method after heating of 2 hours. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0044] First, it investigated about the degree of electronic conduction of this compost. The measuring method is shown below. Pellet fabrication of the 200mg of the composts was carried out by press \*\* of 3ton(s) within the cylinder pipe with a diameter of 10mm at the thickness of about 1.0mm, Pt electrode was allotted to the ends side as an ion blocking electrode, and the measurement cell was constituted. The direct current was passed in the measurement cell, the voltage between pellets was measured, and the degree of electronic conduction of a compost was measured. Consequently, it turns out that this compound has the degree of electronic conduction of  $3.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ .

[0045] Next, it investigated about the ionic conductivity of a compost. In this measurement, it measured using the lithium ion conductivity solid electrolyte expressed with  $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$  as a solid electrolyte which blocks the electron current.

[0046] The synthetic method is shown below.  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{SiS}_2$  were mixed to the mole ratio 60:40, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. The melt was super-quenched by the congruence roller method after heating of 2 hours, and the lithium ion conductivity solid electrolyte expressed with  $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$  was obtained. This solid electrolyte was made powdered using the mortar. Pellet fabrication of the 200mg of the composts was carried out for this powder by press \*\* of 3ton(s) within the cylinder pipe with a diameter of 10mm at the thickness of about 1.0mm, the measurement cell was constituted, and ionic conductivity was measured by the alternating current impedance method. Consequently, it turns out that it is  $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ .

[0047] The ionic conductivity measuring method of the compost of this invention using this lithium ion conductivity solid electrolyte is shown below. Pellet fabrication of the 200mg of the composts was carried out by press \*\* of 3ton(s) within the cylinder pipe with a diameter of 10mm at the thickness of about 1.0mm. Pellet fabrication of the above-mentioned solid electrolyte was carried out like [ at a time ] 50mg, and the three-layer pellet was formed in the ends. Li foil was arranged on the ends side of a three-layer pellet, and the measurement cell was constituted. The direct current was passed in the measurement cell, the voltage between pellets

was measured by 4 terminal method, and the ionic conductivity of a compost was investigated. Consequently, it turns out that this compound has the ionic conductivity of  $4.2 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0048] (Example 2) As raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor, except having made  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  into the mole ratio 55:30:15, it compounded like the example 1 and measured in this example using the same lithium ion conductivity solid electrolyte. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $3.1 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $5.1 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0049] (Example 3) In this example, it experimented by the same method using the same lithium ion conductivity solid electrolyte as an example 1 except having compounded, using  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor. The synthesis method of an electron and a lithium ion mixed conductor is shown below.

[0050]  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 35:30:20:15, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. It compounded by super-quenching a melt by the congruence roller method after heating of 2 hours. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0051] The electrical conductivity of a powdered compost was investigated by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $2.1 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $4.6 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0052] (Example 4) In this example, it experimented by the same method using the same lithium ion conductivity solid electrolyte as an example 1 except having compounded, using  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor. The synthesis method of an electron and a lithium ion mixed conductor is shown below.

[0053]  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ , and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 57:28:15, this mixture was enclosed into the quartz tube, and it compounded by dropping a quartz tube underwater and quenching it after melting, at 900 degrees C. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0054] The electrical conductivity of a powdered compost was investigated by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $1.8 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0055] (Example 5) In this example, the same experiment as an example 1 was conducted except having compounded, using  $\text{Li}_2\text{S}$  and B-2s S3 and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor. A synthesis method is shown below.

[0056]  $\text{Li}_2\text{S}$  and B-2s S3 and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 43:43:15, this mixture was enclosed into the quartz tube, and it compounded by dropping a quartz tube underwater and quenching it after melting, at 900 degrees C. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0057] The electrical conductivity of a powdered compost was investigated by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $1.9 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $1.8 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0058] (Example 6) In this example, the same experiment as an example 1 was conducted except having compounded, using  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{GeS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor. A synthesis method is shown below.

[0059]  $\text{Li}_2\text{S}$ , and  $\text{GeS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 43:43:15, this mixture was enclosed into the quartz tube, and it compounded by dropping a quartz tube underwater and quenching it after melting, at 900 degrees C. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0060] The electrical conductivity of a powdered compost was investigated by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $1.6 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0061] (Example 7) In this example, the same experiment as an example 1 was conducted except having compounded, using  $\text{Li}_2\text{S}$ , aluminum $_2\text{S}_3$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor. A synthesis method is shown below.

[0062]  $\text{Li}_2\text{S}$ , aluminum $_2\text{S}_3$ , and  $\text{SiS}_2$  and  $\text{TiS}_2$  were mixed to the mole ratio 50:90:26:15, the

mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. It compounded by super-quenching a melt by the congruence roller method after heating of 2 hours. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0063] The electrical conductivity of a powdered compost was investigated by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the degree of electronic conduction of this compost is  $1.8 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $1.3 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0064] (Example 8) In this example, it replaced with TiS<sub>2</sub> used in the example 1 as raw material of an electron and a lithium ion mixed conductor, and except having used Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MnS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub> and NiS, Zr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub> as a transition-metals sulfide, it experimented by the same method as an example 1, and investigated about the electrical conductivity of each compound.

[0065] The synthetic method of a compound is shown below. The above-mentioned transition-metals sulfide (MeS<sub>x</sub> shows henceforth), Li<sub>2</sub>S, and SiS<sub>2</sub> were mixed to the mole ratio of Li<sub>2</sub>S:SiS<sub>2</sub>:MeS<sub>x</sub>=50:35:15, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. It compounded by super-quenching a melt by the congruence roller method after heating of 2 hours. The compost presupposed that it is powdered using the mortar, and measurement was presented with it.

[0066] The electrical conductivity of these powdered composts was measured by the same method using the same lithium ion conductivity solid electrolyte as an example 1.

[0067] The ionic conductivity and the degree of electronic conduction which were obtained by measurement are shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

混合したMeS <sub>x</sub>	イオン伝導度 $\sigma_0$ (S/cm)	電子伝導度 $\sigma_1$ (S/cm)
Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.2 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-4}$
V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.1 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-4}$
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-4}$
MnS	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}$
FeS <sub>2</sub>	$9.7 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-4}$
CoS <sub>2</sub>	$6.2 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-4}$
NiS	$7.1 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-4}$
Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-4}$
Nb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-4}$
Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$

[0069] From the above result, this invention showed that an electron and a lithium ion mixed conductor were obtained.

[0070] (Example 9) In this example, the solid electrolyte of a melting state was made to add and distribute a transition-metals sulfide, and the electrical conductivity of the compound made amorphous was investigated. The synthetic method is shown below.

[0071] Li<sub>2</sub>S and SiS<sub>2</sub> were mixed to the mole ratio 60:40, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. 30wt(s)% TiS<sub>2</sub> was added and it was made to distribute to this melt after heating of 2 hours. This melt was super-quenched by the congruence roller method, and the amorphous compound was obtained.

[0072] The mortar ground this compound and electrical conductivity was investigated for what was made powdered by the same method as an example 1. Consequently, it turns out that the

degree of electronic conduction of this compost is  $2.5 \times 10^{-2}$  S/cm, and ionic conductivity is  $4.2 \times 10^{-4}$  S/cm.

[0073] According to this invention, this showed that this dispersing element worked as an electron and a lithium ion mixed conductor by making a melt-like solid electrolyte distribute a transition-metals sulfide.

[0074] (Example 10) In this example, it investigated about the cell property at the time of using for formation of the electronic-conduction way and ionic conduction way in a positive electrode the electron and lithium ion mixed conductor compounded in the example 2 as a positive active material, using In as LiCoO<sub>2</sub> and a negative-electrode active material.

[0075] the weight ratio of LiCoO<sub>2</sub> and 40:60 after an electron and a lithium ion mixed conductor compounding by the same method as an example 2 and considering as the shape of fine particles using a mortar — mixing — a positive electrode — it considered as the mixture

[0076] The solid electrolyte used the amorphous lithium ion solid electrolyte expressed with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub>. The synthetic method of this solid electrolyte is shown below.

[0077] Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S, and SiS<sub>2</sub> were mixed to the mole ratio 1:63:36, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. The melt was super-quenched by the congruence roller method after heating of 2 hours, and the lithium ion conductivity solid electrolyte expressed with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub> was obtained. The mortar ground the solid electrolyte and it presupposed that it is powdered.

[0078] Next, the production method of an examination cell is shown using the cross section of the coin type all solid-state lithium secondary battery of drawing 1 . a positive electrode — 215mg of mixtures, 40mg of solid electrolytes, and the phi= 9mm three-layer pellet that consists of a positive electrode 1, a solid electrolyte 2, and a negative electrode 3 by carrying out pressing of the In95mg to order were formed, the formed three-layer pellet was put in in the coin case 4 made from stainless steel of R1225 size, it obturated with the obturation board 6 through the gasket 5, and the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced

[0079] moreover, a comparison sake — a positive electrode — the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced by the same method using what mixed acetylene black for the mixture by the ratio of 39:59:2 as the above-mentioned solid electrolyte, and LiCoO<sub>2</sub> and an electronic electric conduction agent

[0080] It performed charge and discharge each for the produced this invention and three comparative coin type all solid-state lithium secondary batteries by operating current value 150microA, upper limit voltage 3.7V, and minimum voltage 2.5V. The result which investigated service capacity and the internal impedance at the time of charge is shown in Table 2. In addition, measurement of internal impedance used the alternating current impedance method.

[0081]

[Table 2]

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス (Ω)	放電容量 (mAh)	インピーダンス (Ω)
1	7.43	541	5.92	1832
2	7.32	602	6.02	1923
3	7.55	588	5.88	1956

[0082] consequently, a positive electrode — by using the electron and lithium ion mixed conductor of this invention for a mixture, service capacity increased about 25% and internal impedance fell about 70%

[0083] As mentioned above, according to this invention, it turns out that the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

(Example 11) In this example, except having used LiNiO<sub>2</sub> as a positive active material, the same experiment as an example 10 was conducted, and it investigated about the cell property.

[0084] the weight ratio of LiNiO<sub>2</sub> and 40:60 after an electron and a lithium ion mixed conductor compounding by the same method as an example 2 and considering as the shape of fine particles using a mortar — mixing — a positive electrode — it considered as the mixture

[0085] The solid electrolyte used the amorphous lithium ion solid electrolyte expressed with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub> like the example 10.

[0086] Next, the production method of an examination cell is shown. a positive electrode — by carrying out pressing of 215mg of mixtures, 40mg of solid electrolytes, and the In95mg to order, the  $\phi$ = 9mm three-layer pellet was formed, the formed three-layer pellet was put in in the coin case made from stainless steel of R1225 size, and was obturated, and the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced

[0087] moreover, a comparison sake — a positive electrode — the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced by the same method using what mixed acetylene black for the mixture by the ratio of 39:59:2 as the above-mentioned solid electrolyte, and LiNiO<sub>2</sub> and an electronic electric conduction agent

[0088] It performed charge and discharge each for the produced this invention and three comparative coin type all solid-state lithium secondary batteries by operating current value 150microA, upper limit voltage 3.4V, and minimum voltage 2.5V. The result which investigated service capacity and the internal impedance at the time of charge is shown in Table 3. In addition, measurement of internal impedance used the alternating current impedance method.

[0089]

[Table 3]

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	7.61	780	6.11	1911
2	7.44	821	6.21	1851
3	7.71	751	5.97	2042

[0090] consequently, a positive electrode — by using the electron and lithium ion mixed conductor of this invention for a mixture, service capacity increased about 25% and internal impedance fell about 60%

[0091] As mentioned above, according to this invention, it turns out that the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

[0092] (Example 12) In this example, except having used LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a positive active material, the same experiment as an example 10 was conducted, and it investigated about the cell property.

[0093] LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after an electron and a lithium ion mixed conductor compounding by the same method as an example 2 and considering as the shape of fine particles using a mortar — the weight ratio of 4 and 40:60 — mixing — a positive electrode — it considered as the mixture

[0094] The solid electrolyte used the amorphous lithium ion solid electrolyte expressed with 0.01Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-0.63Li<sub>2</sub>S-0.36SiS<sub>2</sub> like the example 10.

[0095] Next, the production method of an examination cell is shown. a positive electrode — by carrying out pressing of 215mg of mixtures, 40mg of solid electrolytes, and the In95mg to order, the three-layer pellet with a diameter of 9mm was formed, the formed three-layer pellet was put in in the coin case made from stainless steel of R1225 size, and was obturated, and the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced

[0096] moreover, a comparison sake — a positive electrode — the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced by the same method using what mixed acetylene black for the mixture by the ratio of 39:59:2 as the above-mentioned solid electrolyte, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and an electronic electric conduction agent

[0097] It performed charge and discharge each for the produced this invention and three comparative coin type all solid-state lithium secondary batteries by operating current value

150microA, upper limit voltage 3.8V, and minimum voltage 2.5V. The result which investigated service capacity and the internal impedance at the time of charge is shown in Table 4. In addition, measurement of internal impedance used the alternating current impedance method.

[0098]

[Table 4]

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	6.31	1151	4.72	2810
2	6.15	1082	4.91	2430
3	6.44	1025	4.93	2582

[0099] consequently, a positive electrode — by using the electron and lithium ion mixed conductor of this invention for a mixture, service capacity increased about 30% and internal impedance fell about 70%

[0100] As mentioned above, according to this invention, it turns out that the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

[0101] (Example 13) In this example, except having used electron and lithium ion mixed conductor  $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2:\text{FeS}_2 = 50:35:15$  using  $\text{FeS}_2$  explained in the example 8, the coin type all solid state battery was produced by the same method as an example 10, and the cell property was investigated. Moreover, the comparative coin type all solid-state lithium secondary battery used in the example 10 was used for comparison.

[0102] It performed charge and discharge each for the produced this invention and three comparative coin type all solid-state lithium secondary batteries by operating current value 150microA, upper limit voltage 3.7V, and minimum voltage 2.5V. The result which investigated service capacity and the internal impedance at the time of charge is shown in Table 5. In addition, measurement of internal impedance used the alternating current impedance method.

[0103]

[Table 5]

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	7.25	611	5.92	1832
2	7.45	576	6.02	1923
3	7.34	592	5.88	1956

[0104] consequently, a positive electrode — by using the electron and lithium ion mixed conductor of this invention for a mixture, service capacity increased about 25% and internal impedance fell about 70%

[0105] As mentioned above, according to this invention, it turns out that the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

[0106] (Example 14) In this example, it investigated about the cell property at the time of using for a negative electrode the dispersing element explained in the example 9.

[0107] The production method of a negative electrode is shown.  $\text{Li}_2\text{S}$  and  $\text{SiS}_2$  were mixed to the mole ratio of 60:40, the mixture was put in into the glassy-carbon crucible, it heated at 1000 degrees C among the argon air current, and mixture was made into the melting state. After adding  $\text{TiS}_2$  powder by the 40wt(s)% weight ratio after heating of 2 hours, and in a melt, it compounded by super-quenching by the congruence roller method. a compost is powdered using a mortar — carrying out — a negative electrode — it considered as the mixture

[0108] The solid electrolyte used the amorphous lithium ion solid electrolyte expressed with the same  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$  as an example 10.

[0109] What mixed acetylene black by the ratio of 39:59:2 as a solid electrolyte, and  $\text{LiCoO}_2$  and an electronic electric conduction agent was used for the positive electrode.

[0110] Next, the production method of an examination cell is shown. a positive electrode — 130mg of mixtures, 40mg of solid electrolytes, and a negative electrode — by carrying out pressing of the 110mg of the mixtures to order, the three-layer pellet with a diameter of 9mm was formed, the formed three-layer pellet was put in in the coin case made from stainless steel of R1225 size, and was obturated, and the coin type all solid-state lithium secondary battery was produced

[0111] moreover, the thing which mixed  $\text{TiS}_2$  with the solid electrolyte by the weight ratio of 60:40 for comparison — a negative electrode — it considered as the mixture and the coin type all solid state battery was produced by the same method

[0112] The operating current value performed charge and discharge each for the produced this invention and three comparative coin type all solid-state lithium secondary batteries by 150microA, upper limit voltage 2.3V, and minimum voltage 0.5V. The result which investigated service capacity and the internal impedance at the time of charge is shown in Table 6. In addition, measurement of internal impedance used the alternating current impedance method.

[0113]

[Table 6]

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	4.11	2342	3.15	3151
2	4.25	2178	3.02	3310
3	4.22	2259	3.22	2955

[0114] Consequently, by using the transition-metals sulfide distribution method of this invention for a cell electrode, service capacity increased about 35% and internal impedance fell about 30%.

[0115] As mentioned above, according to this invention, it turns out that the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

[0116] In the example of this invention in addition, as an electron and a lithium ion mixed conductor  $0.15\text{TiS}_2\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{TiS}_2\text{-}0.55\text{Li}_2\text{S-}0.3\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{TiS}_2\text{-}0.35\text{LiI-}0.30\text{Li}_2\text{S-}0.20\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{TiS}_2\text{-}0.57\text{Li}_2\text{S-}0.28\text{P}_2\text{S}_5$ ,  $0.16\text{TiS(s)}_2\text{-}0.42\text{Li}_2\text{S-}0.42\text{B-}2\text{S}_3$ ,  $0.15\text{Ti}_2\text{S}_3\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{V}_2\text{S}_3\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{Cr}_2\text{S}_3\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ , Although explained using  $0.15\text{MnS}_2\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{FeS}_2\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ ,  $0.15\text{Co}_3\text{S}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$ , and  $0.15\text{nickel}_3\text{S}_4\text{-}0.5\text{Li}_2\text{S-}0.35\text{SiS}_2$  The thing containing other sulfides which did not explain in the examples, such as that from which each component ratio differed, the thing containing two or more sorts of transition-metals sulfides,  $\text{MeS}_x\text{-Li}_2\text{S-GeS}_2$ , and  $\text{MeS}_x\text{-Li}_2\text{S-aluminum}_2\text{S}_3$  The thing containing other lithium halides, such as  $\text{MeS}_x\text{-LiCl-Li}_2\text{S-SiS}_2$  and  $\text{MeS}_x\text{-LiBr-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  Moreover, it cannot be overemphasized that a result with the same said of the compound which did not explain in the examples [ , such as a thing of a pseudo-5 yuan system, ], such as  $\text{MeS}_x\text{-LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$  and  $\text{MeS}_x\text{-LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ , is obtained. this invention is not limited to what explained in these examples as an electron and a lithium ion mixed conductor.

[0117] Moreover, although the example explained as the method of amorphous-izing of a mixed conductor using the congruence roller or the super-quenching method by underwater dropping It cannot be overemphasized that the same effect is acquired when amorphous-ization is performed by the method of others which did not explain in this examples, such as liquid nitrogen quenching or Sprat quenching. this invention is not limited to what explained in these examples as a synthesis method of an electron and a lithium ion mixed conductor.

[0118] Moreover, in the example of this invention, although explained using  $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-}0.63\text{Li}_2\text{S-}0.36\text{SiS}_2$  as a solid electrolyte The thing containing other sulfides which did not explain in the examples, such as that from which each component ratio of a solid electrolyte differed,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ , and  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$  The thing containing other lithium halides, such as  $\text{LiCl-Li}_2\text{S}$



S-SiS<sub>2</sub> and LiBr-Li<sub>2</sub> S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Moreover, it cannot be overemphasized that the same result is obtained when other lithium ion conductivity solid electrolytes which did not explain in the examples [ , such as a thing of a pseudo-4 yuan system, ], such as LiI-Li<sub>2</sub> S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and LiI-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub> S-SiS<sub>2</sub>, are used. this invention is not limited to what explained in these examples as a solid electrolyte used for a lithium secondary battery.

[0119] Moreover, in this example, although explained by using Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, and Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a positive active material, and using In and TiS<sub>2</sub> as a negative-electrode active material, when the electrode active material used with a lithium cell besides the above-mentioned active material is used, to say nothing of the same effect being acquired, this invention is not limited to the electrode active material which explained in these examples.

[0120] moreover, the lithium secondary battery which explained by this example — setting — a positive electrode — as a mixture — the mixing ratio of a mixed conductor and a positive active material — a rate the thing of 40:60, 30:70, and 20:80 a negative electrode — as a mixture — the mixing ratio of a mixed conductor and a negative-electrode active material, although the rate explained using the thing of the mixing ratio of 60:40 the mixture which was not explained in the example — a mixing ratio — to say nothing of an effect being similarly acquired in a rate, this invention is not limited to the mixing ratio which explained in these examples

[0121] Moreover, although this example explained as the distributed method of a transition-metals sulfide by using 0.6Li<sub>2</sub>S-0.4SiS<sub>2</sub> as a dispersion medium, and using TiS<sub>2</sub> as a transition-metals sulfide The thing containing other sulfides which did not explain in the examples, such as that from which each component ratio of a solid electrolyte differed as a dispersion medium, Li<sub>2</sub> S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Li<sub>2</sub> S-GeS<sub>2</sub> The thing containing other lithium halides, such as LiCl-Li<sub>2</sub> S-SiS<sub>2</sub> and LiBr-Li<sub>2</sub> S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Moreover, when other lithium ion conductivity solid electrolytes which did not explain in the examples [ , such as a thing of a pseudo-4 yuan system, ], such as LiI-Li<sub>2</sub> S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and LiI-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub> S-SiS<sub>2</sub>, are used, it also sets. As a transition-metals sulfide, moreover, TiS<sub>x</sub> of TiS, Ti<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiS<sub>2</sub> and TiS<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>S<sub>5</sub>, Ti<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, and Ti<sub>3</sub>S<sub>5</sub> grade, VS<sub>x</sub> of V<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, VS<sub>3</sub> and VS<sub>4</sub>, and VS<sub>5</sub> grade, CrS, Cr<sub>7</sub>S<sub>8</sub>, Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>, Cr<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CrS<sub>x</sub> of Cr<sub>5</sub>S<sub>8</sub> grade, FeS<sub>x</sub> of MnS<sub>x</sub> of MnS and MnS<sub>2</sub> grade, FeS, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, and FeS<sub>2</sub> grade, CoS<sub>x</sub> of Co<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, CoS, Co<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, and CoS<sub>2</sub> grade, NiS<sub>x</sub>(es), such as nickel<sub>2</sub>S, nickel<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, nickel<sub>6</sub>S<sub>5</sub>, nickel<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, NiS, nickel<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, and NiS<sub>2</sub>, Zr<sub>2</sub>S, ZrS, Zr<sub>1.5</sub> and ZrS<sub>2</sub>, ZrS<sub>x</sub> of ZrS<sub>3</sub> grade, NbS<sub>x</sub>(es), such as Nb<sub>2</sub>S, NbS, Nb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Nb<sub>3</sub> S<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, MoS<sub>x</sub> of MoS<sub>3</sub> grade, Or ScS<sub>x</sub>, YS<sub>x</sub>, HfS<sub>x</sub>, TaS<sub>x</sub>, WS<sub>x</sub>, TcS<sub>x</sub>, ReS<sub>x</sub>, RuS<sub>x</sub>, RhS<sub>x</sub>, PdS<sub>x</sub>, OsS<sub>x</sub>, IrS<sub>x</sub>, PtS<sub>x</sub>, Or lanthanoids sulfides, such as LaS<sub>x</sub> and CeS<sub>x</sub>, AcS<sub>x</sub>, It cannot be overemphasized that the same result is obtained when other transition-metals sulfides which did not explain in the example, such as actinoids sulfides, such as ThS<sub>x</sub>, are used. this invention is not limited to what explained in these examples as a solid electrolyte used for a lithium secondary battery.

[0122] Furthermore, also in the cell of not only a coin cell but a cylindrical shape and a square shape, the same effect is acquired also about the gestalt of a cell.

[0123]

[Effect of the Invention] As mentioned above, an electron and a lithium ion mixed conductor can be obtained from the raw material which made the subject two or more sulfides containing a transition-metals sulfide and a sulfuration lithium. Moreover, the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted by using this mixed conductor for one [ at least ] electrode of all solid-state lithium cells. Moreover, an electron and a lithium ion mixed conductor can be obtained by making the solid electrolyte which made the subject two or more sulfides containing a sulfuration lithium distribute a transition-metals sulfide. Thus, by using the obtained dispersing element for an electrode, the lithium secondary battery which has the outstanding cell property can be constituted.

---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of a coin type examination cell

[Description of Notations]

1 Positive Electrode

2 Solid Electrolyte

3 Negative Electrode

4 Coin Case

5 Gasket

6 Obturation Board

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

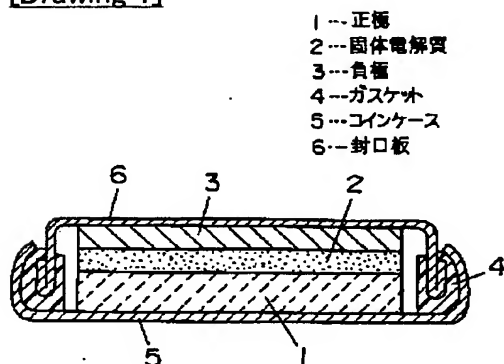
3.In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-6674

(P2001-6674A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
4/02		4/02	A 5 H 0 1 4
10/36		10/36	A 5 H 0 2 9
10/38		10/38	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-179387

(22)出願日 平成11年6月25日(1999.6.25)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子・リチウムイオン混合伝導体とその合成法および全固体リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 固体電解質の電極反応界面には、電極活物質・電子伝導路・イオン伝導路の3つが同時に存在していなければならないが、全固体電池ではこれらの機能を有する材料がすべて固体であるため、このような反応界面を形成することが困難である。このため、全固体電池では電極反応が進行しにくい領域が生じやすいことから、活物質利用率が低く、内部インピーダンスが高くなってしまい、全固体電池の高性能化が困難であった。

【解決手段】 遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体にした電子・リチウムイオン混合伝導体を電極中の電気伝導路形成に用いることにより、電極反応界面の形成が格段に容易になるため、優れた電池特性を有する全固体リチウム二次電池を構成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 組成式が  $Me S_x$  ( $Me$  は 1 種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物と硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした混合物を合成して得られることを特徴とする電子・リチウムイオン混合伝導体。

【請求項 2】 電子・リチウムイオン混合伝導体为非晶質であることを特徴とする請求項 1 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体。

【請求項 3】 組成式が  $Me S_x$  で表される遷移金属硫化物が、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zr$ 、 $Nb$  あるいは  $Mo$  からなる群より選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体。

【請求項 4】 硫化珪素を必ず含むことを特徴とする請求項 1 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体。

【請求項 5】 組成式が  $Me S_x$  ( $Me$  は 1 種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物が主体である混合物を冷却速度  $10 K/s$  以上で非晶質化し合成することを特徴とする電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法。

【請求項 6】 硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした混合物が硫化珪素を含むことを特徴とする請求項 5 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法。

【請求項 7】 硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした固体電解質融液に、組成式が  $Me S_x$  ( $Me$  は 1 種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物を添加した後、非晶質化することを特徴とする電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法。

【請求項 8】 組成式が  $Me S_x$  で表される遷移金属硫化物が、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zr$ 、 $Nb$  あるいは  $Mo$  からなる群より選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 7 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法。

【請求項 9】 硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした混合物が硫化珪素を含むことを特徴とする請求項 7 記載の電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法。

【請求項 10】 正極層と負極層間に固体電解質層を挟持した構成の全固体リチウム二次電池であり、少なくとも一方の電極層に請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子・リチウムイオン混合伝導体を用いることを特徴とする全固体リチウム二次電池。

【請求項 11】 正極層と負極層間に固体電解質層を挟

持した構成の全固体リチウム二次電池であり、少なくとも一方の電極を請求項 7 から 9 記載の合成法により合成することを特徴とする全固体リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした電子・リチウムイオン混合伝導体およびその合成法に関する。また、硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした固体電解質中での遷移金属硫化物の分散法に関する。さらには、これら電子・リチウムイオン混合伝導体あるいは遷移金属硫化物分散法を用いた全固体リチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話やモバイルコンピュータに代表される携帯情報端末の需要は急速に高まりを見せており、今後最も成長が期待される分野の 1 つとなっている。その携帯情報端末市場からの要望として、端末の小型・軽量化、および長時間使用が強く求められている。この要望を満足させるためには、携帯情報端末の電力供給源である二次電池の高性能化が不可欠であり、各方面で二次電池の研究開発が行われている。

【0003】 その中でも、リチウム二次電池は高エネルギー密度化が可能であることから、特に活発に研究開発が進められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 リチウム二次電池は通常、電解液として可燃性の有機溶媒を用いている。そのため、リチウム二次電池の高エネルギー密度化にともない、電池内部では可燃物と高エネルギー密度の化学物質とが共存する結果となり、リチウム二次電池の安全性が特に重要視されている。

【0005】 リチウム二次電池の安全性を高めるアプローチの 1 つとして、可燃性の有機溶媒を不燃性のリチウムイオン伝導性固体電解質に代えた全固体リチウム二次電池の開発があげられる。

【0006】 全固体リチウム二次電池は、正極層、負極層、およびそれらを隔てるように固体電解質を配して構成される。電極は通常、電極活物質に加えイオン伝導路を形成するための固体電解質、および電子伝導路を形成するための電子導電剤を混合し構成される。

【0007】 電池内で電気化学反応が生じるためには、電極活物質・電子伝導路・イオン伝導路の 3 つが同時に存在していなければならないが、全固体電池ではこれらの機能を有する材料がすべて固体であるため、電子伝導路・イオン伝導路およびこれら伝導路が電極活物質と同時に存在するような反応界面が電極全域に均一に形成することは困難である。このため、全固体電池では電極反応が進行しにくい、あるいは、電極反応が行われない領域が生じやすいことから、活物質利用率は低く、内部イ

ンピーダンスは高くなりやすく、全固体電池の高性能化が困難であった。

【0008】本発明では、これらの課題を解決し、優れた電池特性を有する全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物と硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした混合物を合成して得られる電子・リチウムイオン混合伝導体である。

【0010】さらに本発明は、この電子・リチウムイオン混合伝導体を少なくとも一方の電極に用いて全固体リチウム二次電池を構成するものである。

【0011】また本発明は、これら電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法として、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物が主体である混合物を10K/s以上の冷却速度で非晶質化して合成する。

【0012】また本発明は、硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした固体電解質融液に、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物を添加した後、非晶質化させ、遷移金属硫化物を分散し合成する。

【0013】さらに本発明は、正極あるいは負極の少なくとも一方に、この遷移金属硫化物分散法により合成し作製した電極を用いて全固体リチウム二次電池を構成するものである。

【0014】これらのことから、遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした原材料より、電子・リチウムイオン混合伝導体を得ることができ、また、この混合伝導体を全固体リチウム電池の少なくとも一方の電極に用いることにより、優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物と硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした混合物を合成して得られた電子・リチウムイオン混合伝導体である。

【0016】さらに、電子・リチウムイオン混合伝導体が非晶質である。

【0017】さらに、組成式が $MeS_x$ で表される遷移金属硫化物が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、NbあるいはMoからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むものである。

【0018】さらに、硫化珪素を必ず含むものである。

【0019】また、本発明は、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物が主体である混合物を冷却速度10K/s以上で非晶質化し合成する電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法である。

【0020】さらに、硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした混合物が硫化珪素を含むものである。

【0021】また、本発明は、硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を主体とした固体電解質融液に、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素) で表される遷移金属硫化物を添加した後、非晶質化する電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法である。

【0022】さらに、組成式が $MeS_x$ で表される遷移金属硫化物が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、NbあるいはMoからなる群より選ばれる少なくとも一つを含むものである。

【0023】さらに、硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした混合物が硫化珪素を含むものである。

【0024】また、本発明は、正極層と負極層間に固体電解質層を挟持した構成の全固体リチウム二次電池であり、少なくとも一方の電極層に上記いずれかの電子・リチウムイオン混合伝導体を用いる全固体リチウム二次電池である。

【0025】また、本発明は、正極層と負極層間に固体電解質層を挟持した構成の全固体リチウム二次電池であり、少なくとも一方の電極を上記いずれかの合成法により合成する全固体リチウム二次電池である。

【0026】本発明は、硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物に遷移金属硫化物を混合、加熱し、合成することにより、電子・リチウムイオン混合伝導体が得られることを見いだしたことに起因する。

【0027】硫化リチウムおよび硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムから選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物により固体電解質が合成されることが知られている。具体的な例として、硫化リチウムと硫化珪素を主体とした固体電解質について説明を行う。この固体電解質は硫

化リチウムと硫化珪素をある量論比に混合し、混合物を不活性雰囲気下で加熱、熔融することで合成される。特に、熔融状態から超急冷を行い、非晶質化することにより、高いリチウム伝導性を有する固体電解質が合成される。非晶質化した固体電解質は、硫黄原子と珪素原子によりガラス骨格が形成され、このガラス骨格にリチウムイオン伝導性を発現させる $-S-Li$ 結合が付与した構造をしている。このようなガラス骨格の形成は、硫化珪素の他に硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウム、硫化アルミニウム等を用いた場合にも形成することができる。この種の固体電解質のイオン伝導度は、このリチウムイオン伝導構造 $-S-Li$ の結合力と相関があり、非晶質化を行うことによりこの結合力を減じることができる。その結果、バルク状態で $10^{-3} S/cm$ 以上、粉体状態で $10^{-4} S/cm$ 以上の高いイオン伝導性が得られる。この固体電解質の電子伝導性は低く、 $10^{-8} S/cm$ 以下である。

【0028】本発明では、このような固体電解質原材料に、組成式が $MeS_x$  ( $Me$ は1種類または複数種の遷移金属元素を主体とする金属元素)で表される遷移金属硫化物を混合し、加熱、熔融、合成することにより、リチウムイオン伝導性に加え、電子伝導性を有する混合伝導体が得られることを見出した。

【0029】発明者らは、この現象は固体電解質が元来有していたリチウムイオン伝導構造を損なうことなく、この構造中に電子伝導性を有する遷移金属硫化物が組み込まれる、あるいは分散することにより、この化合物がリチウムイオン伝導性に加え、電子伝導性が発現しているものと推察している。

【0030】この電子・リチウムイオン混合伝導体は、硫化リチウムならびに硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムから選ばれた少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物および遷移金属硫化物を混合し、加熱、熔融した後、その融液を超急冷することによって合成できる。このとき、混合伝導体は $10^{-4} \sim 10^{-3} S/cm$ 程度の高いイオン伝導度を得られることから、非晶質化することが特に好ましい。

【0031】融液を超急冷する方法として、水冷(冷却速度 $10^1 \sim 10^2 K/s$ )、液体窒素急冷( $10^3 \sim 10^4 K/s$ )、双ローラー急冷( $10^6 \sim 10^8 K/s$ )、スプラット急冷( $10^8 \sim 10^{10} K/s$ )などの方法が挙げられる。

【0032】一般に硫化リチウム比率が高いと非晶質化が困難となるが、混合伝導体が硫化珪素を含む場合、その蒸気圧が低いこと、およびガラス骨格構造を形成しやすくなることから、非晶質化が容易となり、硫化リチウム比率を高めることができる。その結果、リチウムイオン伝導構造 $-S-Li$ 比率を高めることができるため、 $10^{-3} S/cm$ 以上の高いイオン伝導度を有する混合伝

導体を合成できるため特に好ましい。

【0033】このような電子伝導性を付与する遷移金属硫化物として $TiS$ 、 $Ti_2S_3$ 、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、 $Ti_4S_5$ 、 $Ti_3S_4$ 、 $Ti_3S_5$ 等の $TiS_x$ 、 $V_2S_2$ 、 $V_2S_3$ 、 $VS_3$ 、 $VS_4$ 、 $VS_5$ 等の $VS_x$ 、 $CrS$ 、 $Cr_7S_8$ 、 $Cr_5S_6$ 、 $Cr_3S_4$ 、 $Cr_2S_3$ 、 $Cr_5S_8$ 等の $CrS_x$ 、 $MnS$ 、 $MnS_2$ 等の $MnS_x$ 、 $FeS$ 、 $Fe_2S_3$ 、 $Fe_3S_4$ 、 $FeS_2$ 等の $FeS_x$ 、 $Co_4S_3$ 、 $Co_9S_8$ 、 $CoS$ 、 $Co_3S_4$ 、 $CoS_2$ 等の $CoS_x$ 、 $Ni_2S$ 、 $Ni_3S_2$ 、 $Ni_6S_5$ 、 $Ni_7S_6$ 、 $NiS$ 、 $Ni_3S_4$ 、 $NiS_2$ 、等の $NiS_x$ 、 $Zr_2S$ 、 $ZrS$ 、 $ZrS_{1.5}$ 、 $ZrS_2$ 、 $ZrS_3$ 等の $ZrS_x$ 、 $Nb_2S$ 、 $NbS$ 、 $Nb_2S_3$ 、 $Nb_3S_4$ 等の $NbS_x$ 、 $Mo_2S_3$ 、 $MoS_2$ 、 $Mo_2S_5$ 、 $MoS_3$ 等の $MoS_x$ 、などが挙げられる。

【0034】また、 $ScS_x$ 、 $YS_x$ 、 $HfS_x$ 、 $TaS_x$ 、 $WS_x$ 、 $TcS_x$ 、 $ReS_x$ 、 $RuS_x$ 、 $RhS_x$ 、 $PdS_x$ 、 $OsS_x$ 、 $IrS_x$ 、 $PtS_x$ 、あるいは $LaS_x$ 、 $CeS_x$ などのランタノイド硫化物、 $AcS_x$ 、 $ThS_x$ などのアクチノイド硫化物など、その他の遷移金属硫化物を用いた場合も同様の効果が得られる。

【0035】また、硫化リチウムならびに硫化珪素、硫化硼素、硫化リン、硫化ゲルマニウムあるいは硫化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の硫化物を含む複数の硫化物を加熱、融液状としたものに、遷移金属硫化物を添加し、この融液を超急冷することにより、固体電解質中に遷移金属硫化物を分散することができる。この分散体は、固体電解質および遷移金属硫化物双方の特性を有する。つまり、リチウムイオン伝導性および電子伝導性を有しており、電子・リチウムイオン混合伝導体として作用することが可能である。

【0036】このような電子伝導性を付与する遷移金属硫化物として $TiS$ 、 $Ti_2S_3$ 、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、 $Ti_4S_5$ 、 $Ti_3S_4$ 、 $Ti_3S_5$ 等の $TiS_x$ 、 $V_2S_2$ 、 $V_2S_3$ 、 $VS_3$ 、 $VS_4$ 、 $VS_5$ 等の $VS_x$ 、 $CrS$ 、 $Cr_7S_8$ 、 $Cr_5S_6$ 、 $Cr_3S_4$ 、 $Cr_2S_3$ 、 $Cr_5S_8$ 等の $CrS_x$ 、 $MnS$ 、 $MnS_2$ 等の $MnS_x$ 、 $FeS$ 、 $Fe_2S_3$ 、 $Fe_3S_4$ 、 $FeS_2$ 等の $FeS_x$ 、 $Co_4S_3$ 、 $Co_9S_8$ 、 $CoS$ 、 $Co_3S_4$ 、 $CoS_2$ 等の $CoS_x$ 、 $Ni_2S$ 、 $Ni_3S_2$ 、 $Ni_6S_5$ 、 $Ni_7S_6$ 、 $NiS$ 、 $Ni_3S_4$ 、 $NiS_2$ 、等の $NiS_x$ 、 $Zr_2S$ 、 $ZrS$ 、 $ZrS_{1.5}$ 、 $ZrS_2$ 、 $ZrS_3$ 等の $ZrS_x$ 、 $Nb_2S$ 、 $NbS$ 、 $Nb_2S_3$ 、 $Nb_3S_4$ 等の $NbS_x$ 、 $Mo_2S_3$ 、 $MoS_2$ 、 $Mo_2S_5$ 、 $MoS_3$ 等の $MoS_x$ 、などが挙げられる。

【0037】また、 $ScS_x$ 、 $YS_x$ 、 $HfS_x$ 、 $TaS_x$ 、 $WS_x$ 、 $TcS_x$ 、 $ReS_x$ 、 $RuS_x$ 、 $RhS_x$ 、 $PdS_x$ 、 $OsS_x$ 、 $IrS_x$ 、 $PtS_x$ 、あるいは $LaS_x$ 、 $CeS_x$ などのランタノイド硫化物、 $AcS_x$ 、 $ThS_x$ などのアクチノイド硫化物など、その他の遷移金

10

20

30

40

50

属硫化物を用いた場合も同様の効果が得られる。

【0038】このとき、複数の硫化物として硫化珪素を含む場合、硫化珪素の蒸気圧が低いこと、およびガラス骨格構造を形成しやすくなることから、非晶質化が容易となるため、硫化リチウムあるいは遷移金属硫化物の混合比率を高めることができる。その結果、非晶質化した分散体のイオン伝導度あるいは電子伝導度を高めることができるため、特に好ましい。

【0039】この分散法を用いた場合、分散体は遷移金属硫化物の物性も示すことから、分散した遷移金属硫化物を活物質とした電極を構成することができる。

【0040】一般に、全固体電池の電極は、粒子状の固体電解質および活物質を混合、加圧成形して作製する。このとき、固体電解質と電極活物質は粒子同士の点接触となるため、内部インピーダンスが高くなってしまう。これに対し、上記分散法を用いた電極では、電極活物質と固体電解質との間に面接触が形成されるため、内部インピーダンスの小さい全固体電池を作製することができる。

【0041】また、全固体電池の電極には、電極活物質に加えイオン伝導路を形成するための固体電解質、および電子伝導路を形成するための電子導電剤を混合し構成される。しかし、電気化学反応が生じるためには、電極活物質・電子伝導路・イオン伝導路の3つが同時に存在していなければならないが、全固体電池ではこれらの機能を有する材料がすべて固体であり、そのためこのような反応界面を形成することが特に難しい。これに対し、全固体電池の少なくとも一方の電極に上記混合伝導体を用いた場合、この混合伝導体が電子伝導路・イオン伝導路双方を同時に形成するため、電極内での電気化学反応界面の形成が格段に容易なものとなるため、活物質利用率が高く、内部インピーダンスの低い、優れた電池特性を有する全固体リチウム二次電池を構成することができる。

【0042】

【実施例】（実施例1）本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ を用いて合成し、その電気伝導度について調べた。以下に電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法を示す。

【0043】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比50：35：15に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中1000℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液を双ローラー法により超急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、測定に供した。

【0044】まず、この合成物の電子伝導度について調べた。以下にその測定方法を示す。合成物200mgを直径10mmの円筒管内で3tonのプレス圧で厚み1.0mm程度にペレット成形し、その両端面にイオン

ブロッキング電極としてPt電極を配して測定セルを構成した。測定セルに直流電流を流し、ペレット間電圧を測定し、合成物の電子伝導度を測定した。その結果、この化合物が $3.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ の電子伝導度を有することがわかった。

【0045】次に、合成物のイオン伝導度について調べた。この測定では、電子電流をブロックする固体電解質として $0.6 \text{ Li}_2\text{S}-0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を用いて測定した。

【0046】以下にその合成方法を示す。 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ をモル比60：40に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中1000℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液を双ローラー法により超急冷し、 $0.6 \text{ Li}_2\text{S}-0.4 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を得た。この固体電解質を乳鉢を用いて粉末状とした。この粉末を合成物200mgを直径10mmの円筒管内で3tonのプレス圧で厚み1.0mm程度にペレット成形し、測定セルを構成し、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。その結果、 $2.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0047】このリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた本発明の合成物のイオン伝導度測定方法を下記に示す。合成物200mgを直径10mmの円筒管内で3tonのプレス圧で厚み1.0mm程度にペレット成形した。その両端に上記固体電解質を50mgずつ同様にペレット成形し、3層ペレットを形成した。3層ペレットの両端面にLi箔を配し測定セルを構成した。測定セルに直流電流を流し、4端子法によりペレット間電圧を測定し、合成物のイオン伝導度を調べた。その結果、この化合物が $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を有することがわかった。

【0048】（実施例2）本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比55：30：15とした以外は実施例1と同様にして合成を行い、同様のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いて測定を行った。その結果、この合成物の電子伝導度は $3.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $5.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0049】（実施例3）本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ を用い、合成を行った以外は実施例1と同様のリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、同様の方法で実験を行った。以下に電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法を示す。

【0050】 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比35：30：20：15に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中1000℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱

後、融液を双ローラー法により超急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、測定に供した。

【0051】実施例1と同様の方法で粉末状の合成物の電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $2.1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $4.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0052】(実施例4)本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ を用い、合成を行った以外は実施例1と同様のリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、同様の方法で実験を行った。以下に電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法を示す。

【0053】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比57:28:15に混合し、この混合物を石英管中に封入し、 $900^\circ\text{C}$ で熔融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、測定に供した。

【0054】実施例1と同様の方法で粉末状の合成物の電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $1.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0055】(実施例5)本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ を用い、合成を行った以外は実施例1と同様の実験を行った。以下に合成法を示す。

【0056】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比43:43:15に混合し、この混合物を石英管中に封入し、 $900^\circ\text{C}$ で熔融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし測定に供した。

【0057】実施例1と同様の方法で粉末状の合成物の電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $1.9 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $1.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0058】(実施例6)本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ を用い、合成を行った以外は実施例1と同様の実験を行った。以下に合成法を示す。

【0059】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{GeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比43:43:15に混合し、この混合物を石英管中に封入し、 $900^\circ\text{C}$ で熔融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし

測定に供した。

【0060】実施例1と同様の方法で粉末状の合成物の電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $1.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0061】(実施例7)本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ を用い、合成を行った以外は実施例1と同様の実験を行った。以下に合成法を示す。

【0062】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{SiS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ をモル比50:90:26:15に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中 $1000^\circ\text{C}$ で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液を双ローラー法により超急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、測定に供した。

【0063】実施例1と同様の方法で粉末状の合成物の電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $1.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0064】(実施例8)本実施例では、電子・リチウムイオン混合伝導体の原材料として実施例1で用いた $\text{TiS}_2$ に代え、遷移金属硫化物として $\text{Ti}_2\text{S}_3$ 、 $\text{V}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{MnS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{Zr}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{S}_3$ および $\text{Mo}_2\text{S}_3$ を用いた以外は実施例1と同様の方法で実験を行い、各化合物の電気伝導度について調べた。

【0065】化合物の合成方法を以下に示す。上記遷移金属硫化物(以降、 $\text{MeS}_x$ で示す)と $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{SiS}_2$ を $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2:\text{MeS}_x=50:35:15$ のモル比に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中 $1000^\circ\text{C}$ で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液を双ローラー法により超急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、測定に供した。

【0066】これら粉末状の合成物の電気伝導度を実施例1と同様のリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、同様の方法で測定した。

【0067】測定により得られたイオン伝導度、電子伝導度を表1に示す。

【0068】

【表1】



混合した $\text{MeS}_x$	イオン伝導度 $\sigma_e$ (S/cm)	電子伝導度 $\sigma_i$ (S/cm)
$\text{Ti}_2\text{S}_3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-4}$
$\text{V}_2\text{S}_3$	$1.1 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-4}$
$\text{Cr}_2\text{S}_3$	$1.8 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-4}$
$\text{MnS}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-4}$
$\text{FeS}_2$	$9.7 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-4}$
$\text{CoS}_2$	$6.2 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-4}$
$\text{NiS}$	$7.1 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-4}$
$\text{Zr}_2\text{S}_3$	$8.2 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-4}$
$\text{Nb}_2\text{S}_3$	$1.0 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-4}$
$\text{Mo}_2\text{S}_3$	$8.2 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$

【0069】以上の結果から、本発明により、電子・リチウムイオン混合伝導体を得られることがわかった。

【0070】（実施例9）本実施例では、熔融状態の固体電解質に遷移金属硫化物を添加・分散させ、非晶質化した化合物の電気伝導度を調べた。以下にその合成方法を示す。

【0071】 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ をモル比60：40に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中1000℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、この融液に対し30wt%の $\text{TiS}_2$ を添加し、分散させた。この融液を双ローラー法により超急冷し、非晶質化合物を得た。

【0072】この化合物を乳鉢で粉砕し、粉末状としたものを実施例1と同様の方法で電気伝導度を調べた。その結果、この合成物の電子伝導度は $2.5 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、イオン伝導度は $4.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

【0073】このことから、本発明によると遷移金属硫化物を融液状の固体電解質に分散させることで、この分散体が電子・リチウムイオン混合伝導体として働くことがわかった。

【0074】（実施例10）本実施例では、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、負極活物質として $\text{In}$ を用い、正極における電子伝導路・イオン伝導路の形成に実施例2で合成した電子・リチウムイオン混合伝導体を用いた場合の電池特性について調べた。

【0075】電子・リチウムイオン混合伝導体は実施例2と同様の方法で合成を行い、乳鉢を用いて粉体状とした後、 $\text{LiCoO}_2$ と40：60の重量比で混合し、正極合剤とした。

【0076】固体電解質は $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表される非晶質リチウム

イオン固体電解質を用いた。以下にこの固体電解質の合成方法を示す。

【0077】 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ をモル比1：63：36に混合し、その混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、アルゴン気流中1000℃で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液を双ローラー法により超急冷し、 $0.01 \text{ Li}_3\text{PO}_4 - 0.63 \text{ Li}_2\text{S} - 0.36 \text{ SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質を得た。固体電解質は乳鉢で粉砕し、粉末状とした。

【0078】次に試験電池の作製方法を図1のコイン型全固体リチウム二次電池の断面図を用いて示す。正極合剤215mg、固体電解質40mg、 $\text{In}$ 95mgを順に加圧成形することにより正極1、固体電解質2および負極3からなる $\phi = 9 \text{ mm}$ の3層ペレットを形成し、形成した3層ペレットをR1225サイズのステンレス製コインケース4内に入れ、ガスケット5を介して封口板6により封口してコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0079】また、比較のため、正極合剤を上記固体電解質と $\text{LiCoO}_2$ 、電子導電剤としてアセチレンブラックを39：59：2の比率で混合したものを用い、同様の方法でコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0080】作製した本発明および比較のコイン型全固体リチウム二次電池各3個を、動作電流値150 $\mu\text{A}$ 、上限電圧3.7V、下限電圧2.5Vで充放電を行った。放電容量および充電時の内部インピーダンスを調べた結果を表2に示す。なお内部インピーダンスの測定は交流インピーダンス法を用いた。

【0081】

【表2】

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	7.43	541	5.92	1832
2	7.32	602	6.02	1923
3	7.55	588	5.88	1956

【0082】その結果、正極合剤に本発明の電子・リチウムイオン混合伝導体を用いることにより、放電容量は25%程度増加し、内部インピーダンスは70%程度低下した。

【0083】以上のように、本発明によると優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成できることがわかった。

(実施例11) 本実施例では、正極活物質として $\text{LiNiO}_2$ を用いた以外は、実施例10と同様の実験を行い、その電池特性について調べた。

【0084】電子・リチウムイオン混合伝導体は実施例2と同様の方法で合成を行い、乳鉢を用いて粉体状とした後、 $\text{LiNiO}_2$ と40:60の重量比で混合し、正極合剤とした。

【0085】固体電解質は実施例10と同様、 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質リチウムイオン固体電解質を用いた。

【0086】次に試験電池の作製方法を示す。正極合剤

215mg、固体電解質40mg、In95mgを順に加圧成形することにより $\phi=9\text{mm}$ の3層ペレットを形成し、形成した3層ペレットをR1225サイズのステンレス製コインケース内に入れ封口しコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0087】また、比較のため、正極合剤を上記固体電解質と $\text{LiNiO}_2$ 、電子導電剤としてアセチレンブラックを39:59:2の比率で混合したものを用い、同様の方法でコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0088】作製した本発明および比較のコイン型全固体リチウム二次電池各3個を、動作電流値 $150\mu\text{A}$ 、上限電圧3.4V、下限電圧2.5Vで充放電を行った。放電容量および充電時の内部インピーダンスを調べた結果を表3に示す。なお内部インピーダンスの測定は交流インピーダンス法を用いた。

【0089】

【表3】

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	7.64	780	6.11	1911
2	7.44	821	6.21	1851
3	7.71	751	5.97	2042

【0090】その結果、正極合剤に本発明の電子・リチウムイオン混合伝導体を用いることにより、放電容量は25%程度増加し、内部インピーダンスは60%程度低下した。

【0091】以上のように、本発明によると優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成できることがわかった。

【0092】(実施例12) 本実施例では、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いた以外は、実施例10と同様の実験を行い、その電池特性について調べた。

【0093】電子・リチウムイオン混合伝導体は実施例2と同様の方法で合成を行い、乳鉢を用いて粉体状とした後、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と40:60の重量比で混合し、正極合剤とした。

【0094】固体電解質は実施例10と同様、 $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表さ

れる非晶質リチウムイオン固体電解質を用いた。

【0095】次に試験電池の作製方法を示す。正極合剤215mg、固体電解質40mg、In95mgを順に加圧成形することにより直径9mmの3層ペレットを形成し、形成した3層ペレットをR1225サイズのステンレス製コインケース内に入れ封口しコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0096】また、比較のため、正極合剤を上記固体電解質と $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、電子導電剤としてアセチレンブラックを39:59:2の比率で混合したものを用い、同様の方法でコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0097】作製した本発明および比較のコイン型全固体リチウム二次電池各3個を、動作電流値 $150\mu\text{A}$ 、上限電圧3.8V、下限電圧2.5Vで充放電を行った。放電容量および充電時の内部インピーダンスを調べ

た結果を表4に示す。なお内部インピーダンスの測定は交流インピーダンス法を用いた。

【0098】

【表4】

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	6.31	1151	4.72	2810
2	6.15	1082	4.91	2430
3	6.44	1025	4.93	2582

10

【0099】その結果、正極合剤に本発明の電子・リチウムイオン混合伝導体を用いることにより、放電容量は30%程度増加し、内部インピーダンスは70%程度低下した。

【0100】以上のように、本発明によると優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成できることがわかった。

【0101】(実施例13)本実施例では、実施例8で説明した $\text{FeS}_2$ を用いた電子・リチウムイオン混合伝導体 $\text{Li}_2\text{S}:\text{SiS}_2:\text{FeS}_2=50:35:15$ を用いた以外は実施例10と同様の方法でコイン型全固体

電池を作製し、その電池特性を調べた。また比較には実施例10で用いた比較のコイン型全固体リチウム二次電池を用いた。

【0102】作製した本発明および比較のコイン型全固体リチウム二次電池各3個を、動作電流値 $150\mu\text{A}$ 、上限電圧3.7V、下限電圧2.5Vで充放電を行った。放電容量および充電時の内部インピーダンスを調べた結果を表5に示す。なお内部インピーダンスの測定は交流インピーダンス法を用いた。

【0103】

【表5】

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	7.25	611	5.92	1832
2	7.45	576	6.02	1923
3	7.34	592	5.88	1956

【0104】その結果、正極合剤に本発明の電子・リチウムイオン混合伝導体を用いることにより、放電容量は25%程度増加し、内部インピーダンスは70%程度低下した。

【0105】以上のように、本発明によると優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成できることがわかった。

【0106】(実施例14)本実施例では、実施例9で説明した分散体を負極に用いた場合の電池特性について調べた。

【0107】負極の作製方法を示す。 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{SiS}_2$ を60:40のモル比に混合し、その混合物をガラス状カーボン増埒中に入れ、アルゴン気流中 $1000^\circ\text{C}$ で加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間の加熱後、融液中に $\text{TiS}_2$ 粉末を40wt%の重量比で添加した後、双ローラー法により超急冷し、合成を行った。合成物は乳鉢を用いて粉末状とし、負極合剤とした。

【0108】固体電解質は実施例10と同様の $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質リチウムイオン固体電解質を用いた。

【0109】正極は、固体電解質と $\text{LiCoO}_2$ 、電子導電剤としてアセチレンブラックを39:59:2の比率で混合したものを用いた。

【0110】次に試験電池の作製方法を示す。正極合剤130mg、固体電解質40mg、負極合剤110mgを順に加圧成形することにより直径9mmの3層ペレットを形成し、形成した3層ペレットをR1225サイズのステンレス製コインケース内に入れ封口しコイン型全固体リチウム二次電池を作製した。

【0111】また、比較のため、固体電解質と $\text{TiS}_2$ を60:40の重量比で混合したものを負極合剤とし、同様の方法でコイン型全固体電池を作製した。

【0112】作製した本発明および比較のコイン型全固体リチウム二次電池各3個を、動作電流値 $150\mu\text{A}$ 、上限電圧2.3V、下限電圧0.5Vで充放電を行った。放電容量および充電時の内部インピーダンスを調べた結果を表6に示す。なお内部インピーダンスの測定は交流インピーダンス法を用いた。

【0113】

【表6】

電池番号	本発明の全固体リチウム二次電池		比較例の全固体リチウム二次電池	
	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	インピーダンス ( $\Omega$ )
1	4.11	2342	3.15	3151
2	4.25	2178	3.02	3310
3	4.22	2259	3.22	2955

【0114】その結果、本発明の遷移金属硫化物分散方法を電池電極に用いることにより、放電容量は35%程度増加し、内部インピーダンスは30%程度低下した。

【0115】以上のように、本発明によると優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成できることがわかった。

【0116】なお、本発明の実施例において、電子・リチウムイオン混合伝導体として、 $0.15\text{TiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{TiS}_2-0.55\text{Li}_2\text{S}-0.3\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{TiS}_2-0.35\text{LiI}-0.30\text{Li}_2\text{S}-0.20\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{TiS}_2-0.57\text{Li}_2\text{S}-0.28\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $0.16\text{TiS}_2-0.42\text{Li}_2\text{S}-0.42\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $0.15\text{TiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{V}_2\text{S}_3-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{Cr}_2\text{S}_3-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{MnS}_2-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{FeS}_2-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{Co}_3\text{S}_4-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ 、 $0.15\text{Ni}_3\text{S}_4-0.5\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ を用いて説明を行ったが、各成分比の異なったもの、複数種の遷移金属硫化物を含むもの、 $\text{MeSx-Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{MeSx-Li}_2\text{S-Al}_2\text{S}_3$ などの実施例では説明を行わなかった他の硫化物を含むもの、 $\text{MeSx-LiCl-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{MeSx-LiBr-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ などの他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $\text{MeSx-LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{MeSx-LiI-Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの擬5元系のものなどの実施例では説明を行わなかった化合物についても同様の結果が得られることはいうまでもなく、本発明は電子・リチウムイオン混合伝導体として、これら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0117】また、混合伝導体のアモルファス化の方法として、実施例では双ローラ法、あるいは水中への投下による超急冷法を用いて説明を行ったが、液体窒素急冷あるいはスプラット急冷など本実施例では説明を行わなかったその他の方法でアモルファス化を行った場合においても同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明は電子・リチウムイオン混合伝導体の合成法として、これら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0118】また、本発明の実施例において、固体電解質として $0.01\text{Li}_3\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ を用いて説明を行ったが、固体電解質の各成分比の異なったもの、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ などの実施例では説明を行わなかった他の硫化物を含むもの、 $\text{LiCl-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiBr-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ などの他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの擬4元系のものなどの実施例では説明を行わなかった他のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた場合においても同様の結果が得られることはいうまでもなく、本発明はリチウム二次電池に用いる固体電解質としてこれら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0119】また、本実施例において、正極活物質として $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ を、負極活物質として $\text{In}$ 、 $\text{TiS}_2$ を用いて説明を行ったが、上記活物質以外にもリチウム電池で用いられる電極活物質を用いた場合においても同様の効果が得られることはいうまでもなく、本発明はこれら実施例で説明を行った電極活物質に限定されるものではない。

【0120】また、本実施例で説明を行ったリチウム二次電池において、正極合剤として混合伝導体と正極活物質との混合比率が40:60、30:70、20:80のものを、負極合剤として混合伝導体と負極活物質との混合比率が60:40の混合比のものを用いて説明を行ったが、実施例では説明しなかった合剤混合比率においても同様に効果が得られることはいうまでもなく、本発明はこれら実施例で説明を行った混合比に限定されるものではない。

【0121】また、遷移金属硫化物の分散方法として、本実施例では分散媒として $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ を、遷移金属硫化物として $\text{TiS}_2$ を用いて説明を行ったが、分散媒として固体電解質の各成分比の異なったもの、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ などの実施例では説明を行わなかった他の硫化物を含むもの、 $\text{LiCl-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiBr-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ などの他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの擬4元系のものなどの実施例では説明を行わなかった他のリチウムイ

オン伝導性固体電解質を用いた場合においても、また遷移金属硫化物として、 $TiS$ 、 $Ti_2S_3$ 、 $TiS_2$ 、 $TiS_3$ 、 $Ti_4S_5$ 、 $Ti_3S_4$ 、 $Ti_3S_5$ 等の $TiS_x$ 、 $V_2S_2$ 、 $V_2S_3$ 、 $VS_3$ 、 $VS_4$ 、 $VS_5$ 等の $VS_x$ 、 $CrS$ 、 $Cr_7S_8$ 、 $Cr_5S_6$ 、 $Cr_3S_4$ 、 $Cr_2S_3$ 、 $Cr_5S_8$ 等の $CrS_x$ 、 $MnS$ 、 $MnS_2$ 等の $MnS_x$ 、 $FeS$ 、 $Fe_2S_3$ 、 $Fe_3S_4$ 、 $FeS_2$ 等の $FeS_x$ 、 $Co_4S_3$ 、 $Co_9S_8$ 、 $CoS$ 、 $Co_3S_4$ 、 $CoS_2$ 等の $CoS_x$ 、 $Ni_2S$ 、 $Ni_3S_2$ 、 $Ni_6S_5$ 、 $Ni_7S_6$ 、 $NiS$ 、 $Ni_3S_4$ 、 $NiS_2$ 、等の $NiS_x$ 、 $Zr_2S$ 、 $ZrS$ 、 $ZrS_{1.5}$ 、 $ZrS_2$ 、 $ZrS_3$ 等の $ZrS_x$ 、 $Nb_2S$ 、 $NbS$ 、 $Nb_2S_3$ 、 $Nb_3S_4$ 等の $NbS_x$ 、 $Mo_2S_3$ 、 $MoS_2$ 、 $Mo_2S_5$ 、 $MoS_3$ 等の $MoS_x$ 、あるいは、 $ScS_x$ 、 $YS_x$ 、 $HfS_x$ 、 $TaS_x$ 、 $WS_x$ 、 $TcS_x$ 、 $ReS_x$ 、 $RuS_x$ 、 $RhS_x$ 、 $PdS_x$ 、 $OsS_x$ 、 $IrS_x$ 、 $PtS_x$ 、あるいは $LaS_x$ 、 $CeS_x$ などのランタノイド硫化物、 $AcS_x$ 、 $ThS_x$ などのアクチノイド硫化物など、実施例では説明を行わなかった他の遷移金属硫化物を用いた場合においても同様の結果が得られることはいうまでもなく、本発明はリチウム二次電池に用いる固体電解質としてこれら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0122】さらに、電池の形態についてもコイン電池に限らず、円筒形、角形の電池においても同様の効果が

得られる。

#### 【0123】

【発明の効果】以上のように、遷移金属硫化物および硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした原材料より、電子・リチウムイオン混合伝導体を得ることができる。また、この混合伝導体を全固体リチウム電池の少なくとも一方の電極に用いることにより、優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成することができる。また、硫化リチウムを含む複数の硫化物を主体とした固体電解質に遷移金属硫化物を分散させることにより、電子・リチウムイオン混合伝導体を得ることができる。このようにして得られた分散体を電極に用いることにより、優れた電池特性を有するリチウム二次電池を構成することができる。

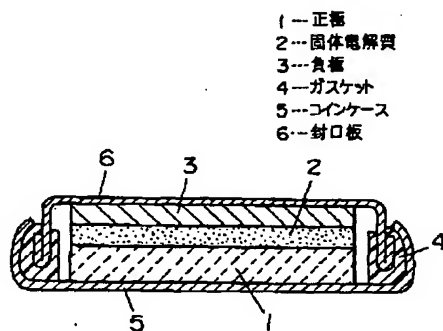
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】コイン型試験電池の縦断面図

#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 固体電解質
- 3 負極
- 4 コインケース
- 5 ガasket
- 6 封口板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA04 AA10 BA01 BA03 BB05  
BB06 BC00 BD00  
5H014 AA01 BB01 BB06 EE10  
5H029 AJ06 AK03 AL11 AM12 CJ02  
CJ08 DJ08 DJ18 EJ07 HJ02